



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 02 557 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 02 557.1
㉑ Anmeldetag: 29. 1. 91
㉒ Offenlegungstag: 30. 7. 92

㉓ Int. Cl.⁵:
B 01 J 37/10
B 01 J 35/10
B 01 J 23/22
B 01 J 23/00
B 01 J 21/08
B 01 J 21/18
B 01 J 20/02
B 01 J 20/22
B 01 J 20/28
B 01 J 20/30
// B 01 J 27/02, 23/76,
23/02, B 01 D 53/02,
53/36

DE 41 02 557 A 1

㉔ Anmelder:
Institut für Energetik GmbH, O-7024 Leipzig, DE

㉕ Vertreter:
Tenzel, I., Pat.-Ass., 7254 Machern

㉖ Erfinder:
Kinder, Reiner, Dr.rer.nat., O-7033 Leipzig, DE;
Scheibe, Rudolf, Dr.-Ing., O-7024 Leipzig, DE

㉗ Verfahren zur Herstellung von Adsorbensmaterial mit katalytischen Eigenschaften

㉘ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Adsorbensmaterial, das insbesondere in der Abgasreinigung zur Anwendung kommt und das neben der Verwendung als Adsorptionsmittel sich zusätzlich als Katalysator zur Umsetzung von gasförmigen Schadstoffbestandteilen eignet. Das Adsorbensmaterial wird vorwiegend aus anorganischen Abprodukten wie Filteraschen, Schlämmen und kohlenstoffhaltigen Abprodukten sowie aus organischen Fabrikationsrückständen erzeugt, die so gemischt und behandelt werden, daß die Eigenschaften die komplexe Abgasreinigung gewährleisten. Zur Verstärkung der katalytisch wirksamen anorganischen Komponenten wird bei Mangel bestimmter Metalle eine Nachbehandlung des Adsorbentmaterials vorgenommen.

DE 41 02 557 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Adsorbensmaterial, das insbesondere in der Abgasreinigung zur Anwendung kommt und das neben der Verwendung als Adsorptionsmittel sich zusätzlich als Katalysator zur Umsetzung von gasförmigen Schadstoffbestandteilen eignet.

Das Ziel der Erfindung besteht darin, aus vorwiegend anorganischen Abprodukten, vornehmlich Filteraschen, Schlämmen und kohlenstoffhaltigen Abprodukten sowie aus organischen Fabrikationsrückständen ein Adsorbensmaterial zu gewinnen, das hohe Adsorptionsfähigkeit für gasförmige Schadstoffe, Aerosole und Stäube aufweist, das durch definierte Gehalte an Schwermetallen, die mit den Abprodukten in den Adsorbenten eingebracht werden, katalytische Eigenschaften und gute thermische Regenerierbarkeit besitzt.

Das Adsorbensmaterial kommt in Rauchgasreinigungsanlagen zur Anwendung, die nach Anlagen zur Wärme- bzw. Energieerzeugung und nach Anlagen zur Müll- bzw. Abfallverbrennung angeordnet sind.

Die Verbrennung ist die zentrale Technologie zur Energieerzeugung und zur Lösung komplizierter Abfallprobleme. Hochautomatisierte Feuerungsregelungen und leistungsfähige Rauchgasreinigungssysteme minimieren bei der Verbrennung die Schadstoffabgabe in der Luft. Die ständige Verbesserung der Rauchgasreinigung umfaßt die Verminderung der Emission von

Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid,

Halogenwasserstoffen,

Stickstoffoxiden,

Schwermetallen, insbesondere Quecksilber und organischen Schadstoffen.

Diese Verbesserung der Rauchgasreinigung ist erforderlich, um den steigenden Anforderungen der in Gesetzen fixierten Grenzwerte zu genügen, um die Verbrennung besonders schadstoffbelasteter Energieträger bzw. Materialien zu ermöglichen und um die Akzeptanz der Bevölkerung für die Verbrennung derartiger Materialien zu sichern.

Zur komplexen Entstickung und Entschwefelung, in die auch die Abscheidung anderer Schadstoffe einbezogen ist, wurden spezielle Aktivkokse entwickelt. Diese Kokse werden vorwiegend aus Steinkohle als auch Braunkohle, dargestellt z. B. in DD 1 38 013, DD 1 38 467, DD 1 60 056, DD 2 11 331, in Mehrstufenprozessen in Verbindung mit der Imprägnierung durch Oxide bzw. Salze der Elemente der Gruppen I, II, III, IV, V, VIII, erzeugt, wobei besondere die Elemente K, Al, Si, Ti, V, Fe, Cr und Cu auch in Kombination zugesetzt werden.

Diese imprägnierenden Zusätze schaffen adsorbierende und katalytisch wirkende Oberflächen und sind gleichzeitig als feste Grundsubstanz wirksam. Die Herstellung derartiger Aktivkokse wird beispielsweise in den Erfindungsbeschreibungen DE 16 19 840, DE 23 39 248, DE 23 41 241 und DE 26 35 652 dargelegt. Die BET-Oberfläche der Aktivkokse liegt im Bereich von 100 bis 800 m²/g. Die Aktivkokse haben Zündpunkte über 200°C und nur Produkte aus Steinkohle erreichen bei spezieller Behandlung Zündpunkte bis 530°C, wobei der hohe Preis dieser Produkte die Anwendbarkeit einschränkt.

Die Erzeugung von Aktivmaterialien mit hohem Zündpunkt erhöht die Anlagensicherheit gegen Brände, die in Form von "hot spots" dann auftreten, wenn Aktivkoksbereiche ungenügend durchströmt werden.

Die Verwendung kohlenstoffhaltiger Abprodukte bei der Aktivkoksherstellung erfolgt, um Abprodukte zu verwerten und damit Deponieprobleme zu vermeiden sowie um die klassischen Kohlenstoffträger wie Steinkohle, Rohbraunkohle, Torf, Schmelzkoks usw. zu ersetzen. Beispiele hierfür sind die DE 21 57 096, DE 23 20 183 und DE 34 13 975. Auch der Zusatz von Heizölschlacken und Heizölschlackenbestandteilen zur Erhöhung der katalytischen Eigenschaften werden bei DE 19 17 481 bereits dargelegt.

Im Zusammenhang mit der Erhöhung der Anforderungen an die Rauchgasreinigung nach der Verbrennung von Hausmüll und industriellen Abfällen erfolgt die weitergehende Rauchgasreinigung nach der Entstaubung und Entschwefelung, die speziell die Abscheidung von Rest-SO₂, Rest-Staub, Quecksilber, Dioxinen und Furanen einschließlich der Entstickung umfaßt und die mit Aktivkoks aus Stein- oder Braunkohle, bei dem Kosten und Entstickungsleistung nicht den Anforderungen entsprechen, durchgeführt wird.

Zur Einhaltung aller Grenzwerte von Schadstoffen in Rauchgasen sehen moderne Reinigungsanlagen deshalb zwei- und dreischichtige Aktivkoksbetten vor, wo mit unterschiedlichen Koksqualitäten gearbeitet wird, so daß an Stelle der Kosten für Koks höhere Abschreibungen aus den komplizierteren Reinigungsanlagen auftreten.

Ziel der Erfindung ist die Herstellung eines kostengünstigen Adsorbensmaterial mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 100 m²/g, und mit einem Zündpunkt von mehr als 450°C, das eine hohe Speicherfähigkeit für Schwefeldioxid, andere saure Gase und Schwermetalle aufweist und das zusätzlich katalytische Eigenschaften besitzt, so daß an dem Material die Reaktion von Ammoniak mit Stickoxiden zu Stickstoff mit hoher Geschwindigkeit bei Temperaturen unter 180°C abläuft, das außerdem eine hohe mechanische und thermische Beständigkeit sowie Resistenz gegenüber Sauerstoff hat, so daß eine mehrfache Regenerierung vorgenommen werden kann, und das als Ausgangsstoffe anorganische Abprodukte, vornehmlich Filteraschen, Schlämme und kohlenstoffhaltige Abprodukte sowie organische Fabrikationsrückstände hat, die so gemischt werden, daß beim Verkokungsprozeß eine kohlenstoffhaltige Grundsubstanz, die katalytisch reagierende Stoffe an der Oberfläche trägt, entsteht.

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Vorfahren zur Herstellung eines körnigen Adsorbensmaterials aus Abprodukten zu schaffen, das sowohl adsorptiv als auch katalytisch zur Abgasreinigung geeignet ist und mehrfach thermisch regeneriert werden kann. Mit der Erzeugung des Adsorbensmaterials wird gleichzeitig eine Verwertung von Abprodukten geschaffen, die durch ihren Gehalt an Schwermetallen bzw. organischen Bestandteilen als Sonderabfall einzuordnen sind und eine aufwendige Entsorgung erfordern.

Die technische Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die festen Abprodukte, die vorzugsweise bereits kleiner als 2 mm Partikeldurchmesser sein sollen, unter Zusatz flüssiger bzw. plastischer Abprodukte intensiv vermischt

und dabei weiter zerkleinert werden, so daß eine relativ homogene, knetbare Masse entsteht, die einer Formgebung unterworfen wird.

Erfindungsgemäß wird die Mischung aus unterschiedlichen Abprodukten so zusammengestellt, daß bei der weiteren Behandlung ein Grundkörper aus Kohlenstoff, Siliziumoxid und Erdalkalioxiden entsteht, in den andere Metalloxide eingelagert sind, wie beispielsweise Titan, Vanadium, und wo mit der Zusammenstellung der Mischung sowohl die katalytischen Eigenschaften als auch die BET-Oberfläche des Adsorptionsmaterials beeinflusst werden. Die erzeugten Formlinge, die als Körper maximale Abmessungen von 8 mm haben sollen oder auch bei größeren Abmessungen in Ringform oder anderer Form mit Wandstärke bis zu 8 mm erzeugt werden können, werden zunächst einer Aufheiz- und Trockenphase unterworfen, die bei ca. 500°C nach 3 Stunden endet. Daran schließt sich die direkte Verkokung bei ca. 1000°C an, bei der Sinterprozesse eintreten und wo mit der Temperatur entscheidend die Abriebfestigkeit und Härte bestimmt werden. In Abhängigkeit der Zusammensetzung der verwendeten Abprodukte beträgt die Sintertemperatur 900°C bis 1200°C.

Zur Verminderung des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen und zur Ausbildung der Oberflächenstruktur folgt die Nachaktivierung, die in inerter Atmosphäre und mit Wasserdampf vorgenommen wird.

Zur Verstärkung der katalytisch wirksamen anorganischen Komponente erfolgt beim Mangel bestimmter Metalle eine Behandlung des Adsorbensmaterials mit sauren, salzhaltigen Lösungen und nachfolgender thermischer Fixierung, wofür saure metallsalzhaltige Abfällösungen genutzt werden bzw. aus Abprodukten diese metallsalzhaltigen Lösungen gewonnen werden.

Die Erfindung soll anhand von 2 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

In einem Kollergang werden vermischt:

100 kg Rostasche von einer Braunkohlenfeuerung (C-reich)
35 kg Rotschlamm mit 43% Wasser
10 kg Flugasche von einer Ölheizung
30 kg Abfallteer
5 kg Kalilauge

und soviel Sulfitablauge, daß ein knetbares Produkt entsteht. Nach der Formgebung und Verkokung entsteht ein Produkt mit 160 m²/g spezifischer Oberfläche und einem Zündpunkt von 460°C aus 52% C

20% Fe₂O₃
11% SiO₂
0,8% Ti
0,6% V
Rest CaO, Al₂O₃, K, Na, Mg, S

Das Produkt nimmt 85% SO₂ auf, ist regenerierbar und setzt NO_x mit NH₃ zu 85% um.

Ausführungsbeispiel 2

Analog Ausführungsbeispiel 1 wird verarbeitet:

50 kg Flugasche von einer Braunkohlenfeuerung
50 kg Koksabrieb
10 kg Eisenschlamm einer Beize, H₂SO₄-sauer, getrocknet
10 kg Flugasche von einer Ölheizung
10 kg Flugstaub aus Stahlwerk
30 kg Abfallteer
5 kg Kalilauge
Sulfitablauge

Das entstehende Produkt ist in der Zusammensetzung und Eigenschaften dem Ausführungsbeispiel 1 analog.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Adsorbensmaterial mit katalytischen Eigenschaften und mit einer BET-Oberfläche von mehr als 100 m²/g durch Pyrolyse eines Mischproduktes unter Luftabschluß nach vorhergehender Formgebung und Trocknung des Mischproduktes sowie Nachaktivierung des Pyrolyseproduktes, gekennzeichnet dadurch, daß das Mischprodukt vorwiegend aus anorganischen Abprodukten, die zum Teil schwermetallhaltig sind, und die durch ihren Schwermetallgehalt die katalytischen Eigenschaften aufweisen, die vorzugsweise auf Konzentrationen von Titan mit 0,1 bis 5,0% und Vanadium mit 0,1 bis 5,0% beruhen und außerdem aus organischen Fabrikationsrückständen besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Schwermetallträger Abprodukte wie beispielsweise Galvanik-Schlämme, Rotschlamm der Aluminiumindustrie, Filterstäube der Metallurgie zur Anwendung kommen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Anteil der kohlenstoffhaltigen Abprodukte so hoch ist, daß das Endprodukt mehr als 50 Kohlenstoff enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß das erzeugte Adsorbensmaterial zur Verstärkung aktiver Komponenten mit sauren, salzhaltigen Lösungen behandelt wird und durch thermische Nachbehandlung eine Fixierung aufgebracht Komponenten stattfindet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, gekennzeichnet dadurch, daß die sauren, salzhaltigen Lösungen aus metallhaltigen Abprodukten gewonnen werden.